

**Requested
document:**

**JP2000313962 [click here to view the pdf
document](#)**

DEPOSITION OF TiO₂ THIN FILM USING DISCHARGE PLASMA

Patent Number: JP2000313962
Publication date: 2000-11-14
Inventor(s): HINO MAMORU; YARA TAKUYA; NISHIGUCHI NAOKI
Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000313962
Application Number: JP19990118187 19990426
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C16/50
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for effectively depositing a TiO₂ thin film of high quality on the surface of a base material at a high speed under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure.

SOLUTION: This is a method for depositing a TiO₂ thin film using discharge plasma in which the electric field made into pulse is applied on the space between counter electrodes under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure in a titanium compd.-contg. gas atmosphere to generate discharge plasma and to form a TiO₂ thin film, and, the discharge current density between the counter electrodes is 0.2 to 300 mA/cm², the voltage rising time in the application of the electric field made into pulse is $\leq 5 \mu s$, the intensity of the pulse electric field lies in the range of 1 to 50 kV/cm, the frequency of the electric field made into pulse is 15 to 50 kHz, also, gas atmosphere contg. the titanium compd. is composed of a gaseous mixture of 0.005 to 5 vol.% titanium tetraisopropoxide, 60 to 97 vol.% gaseous argon, 3 to 40 vol.% gaseous nitrogen and ≤ 3 vol.% gaseous oxygen.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-313962
(P2000-313962A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 2 3 C 16/50

C 2 3 C 16/50

G 4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-118187

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 日野 守

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 西口 直樹

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学
工業株式会社内

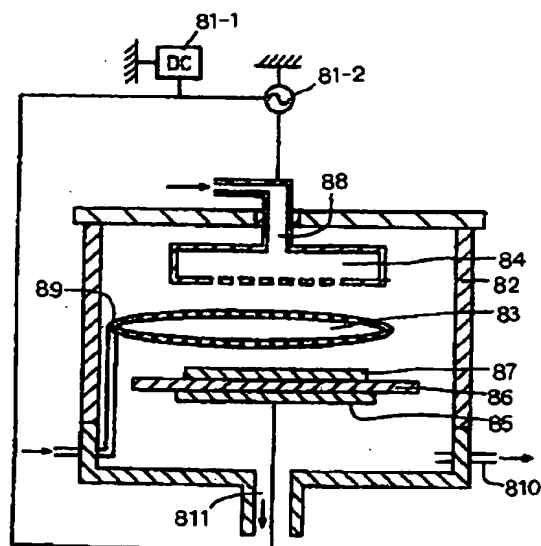
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力下で、基材の表面に効率的に良質な TiO_2 薄膜を高速で形成する方法を提供する。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下、チタン化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、 TiO_2 薄膜を形成する放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法であって、対向電極間の放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ であって、パルス化された電界の印加における電圧立ち上がり時間が $5 \mu\text{s}$ 以下であり、パルス電界の強さが $1 \sim 50 \text{ kV/cm}$ の範囲であり、パルス化された電界の周波数が $15 \sim 50 \text{ kHz}$ であり、且つ、上記チタン化合物を含むガス雰囲気が、チタンテトライソプロポキシド $0.005 \sim 5$ 体積%、アルゴンガス $60 \sim 97$ 体積%、窒素ガス $3 \sim 40$ 体積%及び酸素ガス 3 体積%以下の混合ガスからなることを特徴とする放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下、チタン化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、 TiO_2 薄膜を形成する放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法であって、対向電極間の放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ であって、パルス化された電界の印加における電圧立ち上がり時間が $5 \mu\text{s}$ 以下であり、パルス電界の強さが $1 \sim 50 \text{ kV/cm}$ の範囲であり、且つ、上記チタン化合物を含むガス雰囲気が、チタンテトライソプロポキシド $0.005 \sim 5$ 体積%、アルゴンガス $60 \sim 97$ 体積%、窒素ガス $3 \sim 40$ 体積%及び酸素ガス 3 体積%以下の混合ガスからなることを特徴とする放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法に関し、更に詳しくは、チタン化合物を含むガス雰囲気下において、基材を大気圧近傍下で、プラズマ放電する放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電させて生じるプラズマを用いて、薄膜形成を行う方法が実用化されているが、低圧条件下での処理は、真空容器や真空装置が必要であり、バッチ的に処理を行う毎に、真空容器の真空を壊して、新たに真空引きを行う必要があるため、工業的には大変不利であった。そのため、電子部品等の高価な物品に対してのみにしか適用されなかった。

【0003】上記のような問題を解消するために、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が種々提案されている。例えば、特公平2-48626号公報には、大気圧近傍のヘリウムとケトンの混合雰囲気下で発生させたプラズマを用いて処理を行う方法が開示されており、又、特開平4-74525号公報には、アルゴン並びにヘリウム及び/又はアセトンからなる大気圧近傍の雰囲気下で発生させたプラズマにより処理を行う方法が開示されている。

【0004】しかし、上記方法は、いずれもヘリウム又はケトンを含むガス雰囲気中でプラズマを発生させる方法であって、ガス雰囲気が限定されるのみならず、ヘリウムを用いる場合は、ヘリウム自身が高価で工業的に不利であり、しかも、電子密度の低い放電状態しか達成できないために、限られた表面処理にのみ利用され、無機質の薄膜を形成することなどは不可能であった。また薄膜の形成速度についても、低気圧条件では処理ガス濃度が希薄なため、低速であり、ヘリウムガスを用いた大気圧近傍の圧力条件においても、電子密度が低いため同

様に低速であって、いずれも工業的には採用し難いものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような問題を解決するためになされたものであって、大気圧近傍の圧力下で、基材の表面に効率的に良質な TiO_2 薄膜を高速度で形成する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法は、大気圧近傍の圧力下、チタン化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、 TiO_2 薄膜を形成する放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法であって、対向電極間の放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ であって、パルス化された電界の印加における電圧立ち上がり時間が $5 \mu\text{s}$ 以下であり、パルス電界の強さが $1 \sim 50 \text{ kV/cm}$ の範囲であり、パルス化された電界の周波数が $15 \sim 50 \text{ kHz}$ であり、且つ、上記チタン化合物を含むガス雰囲気が、チタンテトライソプロポキシド $0.005 \sim 5$ 体積%、アルゴンガス $60 \sim 97$ 体積%、窒素ガス $3 \sim 40$ 体積%及び酸素ガス 3 体積%以下の混合ガスからなることを特徴とする。

【0007】本発明の薄膜形成方法において、大気圧近傍の圧力とは、 $100 \sim 800 \text{ Torr}$ の圧力をいい、中でも、圧力調整が容易で装置構成が容易となる $700 \sim 780 \text{ Torr}$ の圧力範囲とすることが好ましい。

【0008】又、本発明における電極間の放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

【0009】又、電極間にパルス電界を形成する場合、パルス化された電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0010】本発明の薄膜形成方法においては、上記対向電極の少なくともいずれか一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極の対向面に設置された固体誘電体と他方の電極との間、又は、対向電極の双方の対向面に設置された固体誘電体の間に、基材を配置して処理を行うようにすることが好ましい。

【0011】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記の理由により、放電電流密度がプラズマ密度を反映する。チタン化合物を含むガス雰囲気の大気圧近傍の圧力下においては、電極間の放電電流密度を $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ の範囲とすることにより、チタン化合物をプラズマ励起させ、且つ、そのプラズマをグロー放電状態に保ち、 TiO_2 薄膜の形成に至らせることが可能

となる。

【0012】一般にプラズマ中の電子密度、所謂、プラズマ密度は、プローブ法や電磁波法によって測定される。

【0013】しかし、大気圧近傍の圧力では、電極間の放電は、元来、アーク放電に移行し易いので、探針をプラズマ中に挿入するプローブ法では、探針にアーク電流が流れてしまい、正確な測定はできない。

【0014】又、発光分光分析やレーザ吸光分析などによる電磁波法は、ガスの種類によって得られる情報が異なるので分析が困難である。

【0015】一方、大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電においては、低ガス圧放電に比して、ガス分子密度が大きいので、電離後、再結合までの寿命が短く、電子の平均自由行程も短い。そのため、グロー放電空間が電極に挟まれた空間に限定されるという特徴がある。

【0016】それ故に、プラズマ中の電子はそのまま電極を通して電流値に変換され、電子密度（プラズマ密度）は放電電流密度を反映した値であると考えられ、本発明者等の実験によると、この放電電流密度により、薄膜形成制御が可能であることが判明している。

【0017】図1に、本発明者らが用いた放電プラズマ発生装置と、その放電電圧および放電電流の測定に用いた測定回路図を示す。

【0018】この放電プラズマ発生装置においては、平行平板型の一對の電極1、2間にパルス電源3からkVオーダーのパルス化された電界を印加することにより、電極1、2間にパルス電界を形成するとともに、その一方の電極2の対向面には固体誘電体4を設置した。

【0019】そして、一方の電極2とアース電位間に抵抗5を直列接続し、その抵抗5の両端をBNC端子6を介してオシロスコープ7に接続することにより、抵抗5の両端の電圧値を測定して、その抵抗5の抵抗値を用いて放電電流に換算した。

【0020】又、放電電圧は、電極1の電位を高圧プローブ8により1/1000に減衰させた上で、BNC端子9～オシロスコープ7によってアース電位との電位差を計測することによって測定した。

【0021】この測定回路においては、パルス電界による放電電流が高速に通電・遮断を繰り返しているのので、測定に供したオシロスコープ7は、そのパルスの立ち上がり速度に対応したナノ秒オーダーの測定が可能な高周波オシロスコープ、具体的には、岩崎通信社製オシロスコープDS-9122とした。

【0022】又、放電電圧の減衰に用いた高圧プローブ8は、岩崎通信社製高圧プローブSK-301HVとした。

【0023】測定結果を図2に例示する。図2において波形1が放電電圧であり、波形2が放電電流を表す波形である。パルス電界の形成による放電電流密度は、この

波形2のピークピーク値の電流換算値を電極対向面の面積で除した値である。

【0024】さて、本発明のTiO₂ 薄膜の形成方法において、対向電極間にパルス化された電界を印加するものであるのので、チタン化合物を含むガス雰囲気中で、且つ、大気圧近傍の圧力下で、電極間における放電電流密度が、0.2～300mA/cm² である範囲を比較的容易に実現することができる。

【0025】大気圧近傍の圧力下においては、通常の交流電界を印加する方法では、上記放電電流密度が0.1mA/cm² 以下の低い範囲しか達成されず、TiO₂ 薄膜が形成されるようなチタン化合物のプラズマを維持することは難しい。実際に大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外のガスでは、安定してグロー放電状態が継続されず、瞬時にアーク放電に移行してしまうことが知られている。

【0026】そこで、本発明においては、電極間にパルス化された電圧を印加することにより、電極間の放電をグロー放電からアーク放電に移行する前に停止させる。電極間にこのような周期的なパルス電界を形成することにより、微視的にパルスのなグロー放電が繰り返し発生し、結果としてグロー放電状態が継続することになる。

【0027】以上のように、大気圧近傍の圧力下で、しかも、チタン化合物を含有する雰囲気中では、電極間にパルス化した電界を印加することにより、安定したグロー放電状態で放電電流密度が0.2～300mA/cm² である放電プラズマを長期に渡って発生させ、TiO₂ 薄膜の形成に至らせることができるのである。

【0028】本発明において、チタン化合物は、チタンテトライソプロポキシドが用いられ、チタンテトライソプロポキシドは、該チタンテトライソプロポキシド0.005～5体積%、アルゴンガス60～97体積%、窒素ガス3～40体積%及び酸素ガス3体積%以下の混合ガスとして用いられる。

【0029】上記混合ガスにおけるアルゴンガスの濃度が97体積%を超えると、電子密度が低くなり、TiO₂ 薄膜の形成速度が低下し、60体積%未満では、放電プラズマが安定せず、TiO₂ 薄膜の膜質の低下が見られ、放電空間内のチタンテトライソプロポキシド濃度が高いため、工業的に不利であるとともに、薄膜表面に未反応の原料が液化する場合があるので上記範囲に限定される。より好ましくは70～95体積%である。

【0030】窒素ガスの濃度が40体積%を超えると、TiO₂ 薄膜の形成反応が激しく、膜質制御が困難となり、時には白化物が生じる等の膜質の低下が見られ、0.005体積%未満では、電子密度が低くなり、TiO₂ 薄膜の形成速度が低下するので上記範囲に限定される。より好ましくは5～30体積%である。

【0031】又、酸素ガスの濃度が3体積%を超えると、放電プラズマが不安定になり、TiO₂ 薄膜面にス

ジ状のムラが発生し、外観を悪化させるので上記範囲に限定される。より好ましくは1.5体積%以下である。

【0032】チタン化合物を放電空間へ導入するには、チタン化合物は、常温常圧で、気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、減圧等の手段により気化させて使用されが、特に、本発明においては、チタンテトライソプロポキシドの形で用いられるものであるので、常温、大気圧近傍の圧力下で、発火、爆発の危険性がなく、腐食性、有害ガスの発生等もないことから好適に用いられる。

【0033】前記したように窒素及び酸素を含有するガス雰囲気中で薄膜を形成する場合にあっては、空気の混入を排除するために装置のラインを気密にする必要がないばかりか、むしろ積極的に空気を利用することもでき、工業上大きな優位性がある。

【0034】本発明にあっては、チタン化合物として、チタンテトライソプロポキシドが用いられるが、希釈ガスとしてはアルゴンガスを使用することが特に好ましい。ヘリウムガスでは電子密度が低く、プラズマのエネルギーが低くなるため、チタンテトライソプロポキシドの分解反応が促進されず、薄膜表面に未反応の原料が液化する場合がある。一方、窒素ガス単独では逆に電子密度が高く、チタンテトライソプロポキシドの分解反応が激しくなり、電極間で TiO_2 粒子が生成し、成膜表面に白化部分ができることがある。

【0035】また、チタンテトライソプロポキシドは、薄膜形成に利用される以外に液化して表面に付着するおそれがあるため、雰囲気中に適度に水分を存在させ、分解反応を促進させるとよい。放電プラズマ空間内の水分濃度は14~500ppm、特に30~300ppmが好ましい。水分濃度が低すぎると、分解反応が促進されず、成膜表面に液化部分が残るため、耐久性試験により屈折率が変化してしまう。高すぎると、チタンテトライソプロポキシドの分解反応が過剰に進み、成膜表面に白化部分(TiO_2)が析出し、膜が濁り、透過率が低下する場合がある。

【0036】本発明の TiO_2 薄膜の形成方法において、放電プラズマを発生させるために使用する電極の材質としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、あるいは金属間化合物等を挙げることができる。

【0037】又、上記電極は電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、電極間の距離がほぼ一定となる構造であることが好ましく、この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等を挙げることができる。

【0038】又、本発明においては、上記電極の対向面の一方または双方に固体誘電体を設置することが好まし

い。又、固定誘電体によって覆われずに電極どうしが直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなるため、固体誘電体はこれを設置する側の電極に密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。

【0039】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.5~5mm程度であることが好ましく、厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0040】この固体誘電体の材質は、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタニウム等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0041】ただし、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同)であることが好ましい。このような誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化物等を挙げることができる。

【0042】又、放電電流密度が0.2~300mAである放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いると有利である。

【0043】比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなり、その被膜の厚みが10~1000 μm であるものを用いることが好ましい。

【0044】本発明における一対の電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマの利用目的等を考慮して決定されるが、1~50mmとすることが好ましい。1mm未満ではその間に発生するプラズマを表面処理等に利用する際の基材の配置のための空隙を設けるのに不充分であり、50mmを越えると均一な放電プラズマを発生することが困難となる。

【0045】本発明において、電極間に印加されるパルス電圧は、そのパルス波形は特に限定されるものではないが、図3(A)、(B)に例示するようなインパルス型や、(C)に例示するような方形波型、(D)に例示するような変調型等を用いることができる。この図3には印加電圧が正負の繰り返しであるものを例示したが、正、又は、負のいずれかの極性のみのパルス電圧、所謂、片波状のパルス電圧を印加してもよい。

【0046】本発明において、電極間に印加するパルス電圧は、そのパルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短い程、プラズマ発生の際のガスの電離が、効率よく行われる。

【0047】本発明において、電極間に印加するパルス

電圧の立ち上がり時間は、15kHz以上の高周波条件で $5\mu\text{s}$ を超えると、形成される TiO_2 薄膜面にスジ状のムラが生じ、外観を悪化させるので、 $5\mu\text{s}$ 以下に限定される。このような高速立ち上がり時間のパルス電界によって電子密度の高い放電状態を実現する効果がある。

【0048】尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化の向きが連続して正である時間をいい、立ち下がり時間とは、電圧変化の向きが連続して負である時間を指すものとする。

【0049】又、電極間に形成するパルス電界は、そのパルス波形、立ち上がり及び立ち下がり時間、及び、周波数を適宜に変調されていてもよい。

【0050】尚、パルス電界は、周波数が高く、パルス幅が短い方が、高速連続薄膜形成には適している。

【0051】本発明において電極間に印加するパルス電界の周波数が15kHz未満であると、薄膜形成速度が遅すぎて現実的ではなく、50kHzを超えると、 TiO_2 薄膜の形成反応が激しく、膜質制御が困難で、スジ状のムラが発生するので上記範囲に限定される。より好ましくは17～35kHzである。

【0052】又、パルス電界におけるパルス継続時間は、 $1\mu\text{s}$ ～1000 μs であることが好ましく、より好ましくは $3\mu\text{s}$ ～200 μs である。 $1\mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μs を超えるとアーク放電に移行し易くなる。

【0053】ここで、パルス継続時間とは、図4に例示するように、ON・OFFが繰り返されるパルス電界における、1つのパルス波形の連続持続時間を言い、図4(a)の波形ではパルス継続時間＝パルスデューティ時間であるが、図4(b)の波形では複数のパルスを含んだ、オンが継続する時間を言う。

【0054】更に、本発明において、パルス電界の強さは、放電プラズマの利用目的等によって適宜に選択されるが、1kV/cm未満であると、電極間でチタンテトライソプロポキシドを十分に分解できないため、膜質が低下し、50kV/cmを超えると、チタンテトライソプロポキシドの分解反応が激しく、白化物を生じることがあるので上記範囲に限定される。より好ましくは1.5～20kV/cmである。

【0055】以上のような各条件を満足するパルス電界を形成するための電源回路の構成例を、図5にブロック図で示し、又、図6にはその動作の原理を等価的な回路図によって示す。図6においてSW1～4は、図5におけるスイッチングインバータ回路内でスイッチとして機能する半導体素子であり、これらの各素子として、500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、電界強度1～50kV/cm、且つ、パルスの立ち上がり及び立ち下がり時間がともに40ns～5 μs の高電圧、且つ、高速のパ

ルス電界の形成を実現することができる。

【0056】次に、図6を参照しつつその動作原理を簡単に説明する。+Eは正極性の直流電圧供給部、-Eは負極性の直流電圧供給部である。SW1～4は、上記した高速半導体素子からなるスイッチング素子である。D1～4はダイオードであり、I1～I4は電荷の移動方向を示している。

【0057】まず、SW1をONにすると、電荷がI1で示す方向に移動して、放電空間の両端に置かれた一対の電極の一方側（正極性の負荷）を充電する。

【0058】次に、SW1をOFFにしてから、SW2を瞬時にONにすることにより、正極性の負荷に充電された電荷がSW2とD4を通してI3の方向に移動する。

【0059】次いで、SW2をOFFにした後、SW3を瞬時にONにすると、電荷がI2の方向に移動して他方側の電極（負極性の負荷）を充電する。

【0060】更に、SW3をOFFにしてから、SW4を瞬時にONにすることにより、負極性の負荷に充電された電荷がSW4とD2を通してI4の方向に移動する。

【0061】以上の動作を繰り返すことにより、図7に示した波形の出力パルスを得ることができる。〔表1〕にこの動作表を示す。この〔表1〕に示した数値は、図7の波形に付した数値と対応させてある。

【0062】

〔表1〕

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| SW1 | OFF | ON | OFF | OFF | OFF |
| SW2 | OFF | OFF | ON | OFF | OFF |
| SW3 | OFF | OFF | OFF | ON | OFF |
| SW4 | OFF | OFF | OFF | OFF | ON |

【0063】以上の回路の利点は、負荷のインピーダンスが高い場合であっても、充電されている電荷を、SW2とD4、又は、SW4とD2の動作により確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチング素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、これにより、図4に示したような立ち上がり時間及び立ち下がり時間の極めて短いパルス化された電界を、負荷に対して、つまり一対の電極間に印加することが可能となる。

【0064】尚、本発明の薄膜形成方法において用いられるパルス電界は、直流電界を重畳することを妨げない。

【0065】本発明の薄膜形成方法は、以上説明した本発明に固有の放電プラズマの発生方法により対向電極間に発生させたプラズマを利用するものであり、対向電極間、又は、一方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体と他方の電極の間、もしくは

双方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体の間に、処理すべき基材を配置する。

【0066】上記基材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、三酢酸セルローズ（TAC）、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。

【0067】基材の形状としては、板状、フィルム状、シート状のもの等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではなく、本発明の薄膜形成方法によれば、様々な形状の基材の表面上に容易に薄膜を形成することができる。

【0068】本発明の方法において、ガス雰囲気混合する各種のガスは、プラズマ発生空間に均一に供給されることが好ましい。

【0069】本発明の方法において、雰囲気ガスに窒素ガス、酸素ガス、アルゴンガス等の比重の小さい気体は、上記チタン化合物ガスに比べて、一般に軽いので、供給時に不均一な混合状態となり易い。このことは特に面積の大きな基材の上に、薄膜形成をする場合には、これを避けるように工夫することが大切である。

【0070】雰囲気ガスの混合状態を均一にするためには、例えば、対向電極の内の上部電極を多孔構造を持つものとし、その上部電極に対して、ガス導入管を連結して処理用ガスを供給し、この処理用ガスを上部電極の多数の孔を介して電極間に置かれた基材上方からプラズマ発生空間に導く。一方、希釈ガスは、これとは別の導入管並びに吐出口を用いて、プラズマ発生空間に対してその周囲から導く、といった対策を挙げることができる。

【0071】尚、気体が均一に供給できるものであれば、このような対策に限定されず、気体を攪拌したり、高速で吹きつける等の手段を講じればよい。

【0072】本発明に使用される装置は、通常、対向電極が容器中に収容され、その容器内部には、雰囲気ガスが満たされている。容器の材質としては、特に限定されるものではなく、樹脂、ガラス等が好適に使用され、容器が電極と絶縁が取れた構造になっていれば、ステンレス、アルミニウム等の金属を用いることもできる。

【0073】本発明の方法においては、薄膜形成処理すべき基材を加熱したり冷却してもよいが、室温でも充分に処理できる。

【0074】尚、本発明の方法を、高分子材料などの低融点材料の薄膜形成に適用する場合には、放電電流密度の値は、固体誘電体の厚さ、固体誘電体の誘電率、電極間に形成する電界強度、電極間距離、処理目的等の諸条件により決定されるが、 $1\sim 200\text{ mA/cm}^2$ とすることが好ましい。

【0075】放電電流密度が 1 mA/cm^2 未満では、放電が不安定になり易くて、均一なグロー放電が生じに

く、薄膜中に原料ガスの未分解成分が残存することがある。又、放電電流密度が 200 mA/cm^2 を越えると、処理すべき基材が高密度のプラズマに曝されて、高温となり、炭素質する場合がある。

【0076】そのため、 200 mA/cm^2 を越える放電電流密度で処理する場合には、5秒以下の短時間の処理を行うか、基材を冷却することが好ましい。

【0077】但し、基材がガラス、シリコンなどの無機材料の場合は、冷却の必要はなく、逆に、基板を加熱して、薄膜形成が促進される場合がある。

【0078】

【発明の実施の形態】本発明の TiO_2 薄膜の形成方法を更に詳しく説明する。

(1) 処理装置

使用した放電プラズマ処理装置は、図8に示されるように、容量10リッターのステンレス製の容器82からなり、直流電源81-1、交流電源81-2、上部電源84、下部電源85、固体誘電体86（上部電極にも装着してあるが、図8には記載されていない）、基材87、ガス導入管88、希釈ガス導入管、ガス排気口810、排気口811から構成されている。

【0079】(2) TiO_2 薄膜の形成

上記処理装置において、下部電極85は直径140mmで、表面を比誘電率16の二酸化ジルコニウム（以下、 ZrO_2 と記す）誘電体86で被覆し、その上に処理する基材87として、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと記す）を配置した。

【0080】上部電極84は、直径80mmで、直径1mmの穴が5mm間隔で配設されており、表面は比誘電率16の ZrO_2 誘電体86が被覆してあり、PET基材表面から2mm上方に配置した。

【0081】（実施例1）油回転ポンプで上記処理装置が 0.1 torr になるまで、ガス排出口811から排気した後、容器82内が 760 torr になるまで導入管89を通じてアルゴン（Ar）ガスを導入し、放電空間内を不活性ガス置換を行った。然る後、上部に接続した処理ガス導入管88から気化したチタンテトライソプロポキシドを導入し、系内の混合ガスの総流量を60リットル/分とし、その配合比率は体積比で、（チタンテトライソプロポキシド）：（アルゴンガス）：（窒素ガス）：（酸素ガス）＝0.05：6：93.8：0.2になるように調整した。

【0082】上記混合ガスを1分間導入した後に、上部電極84と下部電極85の間に波高値2.5kV、周波数17kHzのパルス電界を印加し、放電プラズマ発生空間83に30秒間放電して TiO_2 薄膜をPET表面に形成した。

【0083】得られた TiO_2 薄膜は、目視観察で透明で濁りが全く認められず、これをエリブソメータ（溝尻光学工業所社製、「DVA-36VW」）を用いて屈折

率を測定した所、5点平均で、2.15であった。

尚、文献値による二酸化チタンの屈折率は2.15であり、膜質は理論値に近い極めて良好なものであり、且つ、 TiO_2 薄膜の形成速度は7500Å/分と極めて高い生産性を示した。 TiO_2 薄膜形成後、XPSによって表面状態を測定した所、酸素とチタンの元素比は、 $\text{O}_2/\text{Ti}=2.2$ であった。

【0084】又、40℃、95%RHの恒温恒湿室に1000時間放置して、屈折率の変化を測定する高温高湿耐久性試験を行った結果、 $\Delta n \leq 0.02$ であった。

【0085】(実施例2、3、比較例1、2)表2に示すように、混合ガスの配合比率(体積比)及び印加したパルス電界の周波数を変更したこと以外、実施例1と同様にして TiO_2 薄膜をPET表面に形成した。

【0086】得られた TiO_2 薄膜の屈折率及び TiO_2 薄膜の形成速度は、実施例1と同様にして測定され、表2に示す通りであった。

【0087】

【表2】

| | | ガス配合比率 (体積%) | | | | 混合ガス 流量 (l) | パルス化された電界 | | 屈折率 | 薄膜の耐久性 屈折率の変化 Δn | 膜形成速度 (Å/分) |
|-------------|---|--------------|------|------|------|-------------------|-----------|---------|------|--------------------------------|----------------|
| | | チタン化合物A | A r | 窒素ガス | 酸素ガス | | V (kV) | f (kHz) | | | |
| 実 施 例 | 1 | 0.05 | 93.8 | 6 | 0.2 | 60 | 2.5 | 17 | 2.15 | 0.02 | 7500 |
| | 2 | 0.05 | 93.8 | 6 | 0.2 | 60 | 2.5 | 40 | 2.14 | 0.02 | 9000 |
| | 3 | 0.05 | 84.9 | 15 | 0.1 | 60 | 2.5 | 17 | 2.15 | 0.02 | 8300 |
| 比 較 例 | 1 | 0.05 | 99.9 | - | 0.2 | 60 | 2.5 | 17 | 1.90 | 0.08 | 2000 |
| | 2 | 0.05 | 49.9 | 50 | 0.1 | 60 | 2.5 | 17 | 1.70 | 0.11 | 7000 |

注) A:チタンテトライソプロポキシド

【0088】実施例2及び3の TiO_2 薄膜の屈折率は、実施例1と略同様の値を示し、いずれも膜質は極めて良好であり、且つ、 TiO_2 薄膜の形成速度は実施例1より更に高い値を示し、高い生産性を示した。

【0089】これに対し、比較例1及び2の TiO_2 薄膜の屈折率は、かなり小さい値を示し、その膜質も余り良好なものではなく、薄膜の形成速度も低小のものであり、いずれも総合して良好とは言えないものであった。比較例2の薄膜の形成速度は、実施例1に近い値を示しているが、やはり、 TiO_2 薄膜の屈折率が示すようにその膜質はかなり悪いものとなっていることが分かる。

【0090】尚、実施例1～3で得られた薄膜は、密着性が高く、エタノールの洗浄で、流失することはなかった。

【0091】

【発明の効果】本発明の放電プラズマを用いた TiO_2 薄膜の形成方法は、上述のように構成されているので、従来では、低圧力下で行われていた無機質の薄膜の形成が、パルス化された電界の印加による放電プラズマを用いることによって、大気圧近傍でもできるようになり、更に、高分子材料などの低融点基板の上にも、高品質の TiO_2 薄膜を形成させることができ、且つ、高速度で生産性高く、低コストで形成できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた放電プラズマ発生装置とその放電電圧及び放電電流の測定に用いた測定回路図の一例を

示す説明図である。

【図2】図1の装置により得られた放電電圧(波形1)と放電電流(波形2)の測定結果を示すグラフである。

【図3】本発明において一対の電極間に印加するパルス電圧の波形の例を示す説明図である。

【図4】本発明でいうパルス電界継続時間の説明図である。

【図5】本発明を適用した装置において用いるのに適した電源回路の構成例を示すブロック図である。

【図6】等価的な回路図で示す図5の回路の動作原理の説明図である。

【図7】図6に示された動作原理により得ることのできるパルス電圧波形の説明図である。

【図8】本発明の各実施例で用いた放電プラズマ発生装置の構成を示す模式図である。

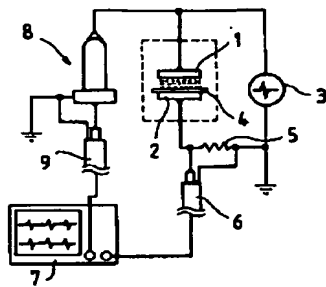
【符号の説明】

- 1、2 電極
- 3 パルス電源
- 4 固体誘電体
- 5 抵抗
- 6、9 BNC端子
- 7 オシロスコープ
- 8 高圧プローブ
- 81-1 直流電源
- 81-2 交流電源(高電圧パルス電源)
- 82 ステンレス製容器
- 83 放電プラズマ発生空間

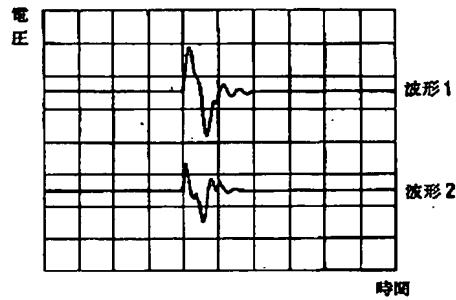
84 上部電極
85 下部電極
86 固体誘電体
87 基材

88 ガス導入管
89 希釈ガス導入管
810 ガス排出口
811 排気口

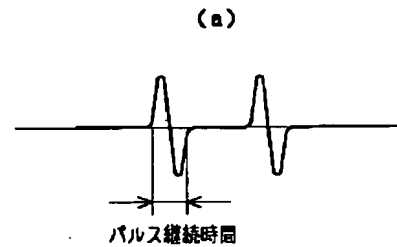
【図1】



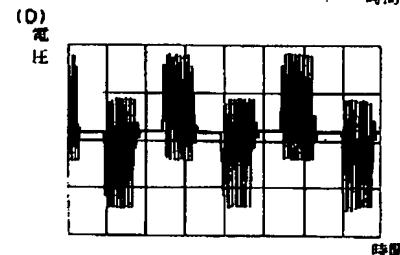
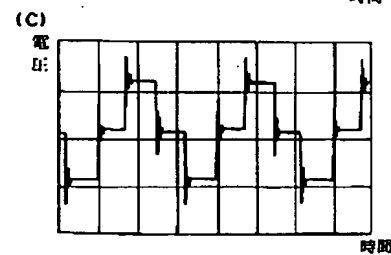
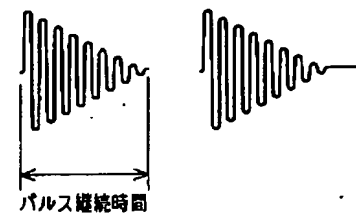
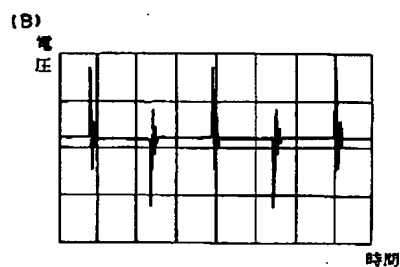
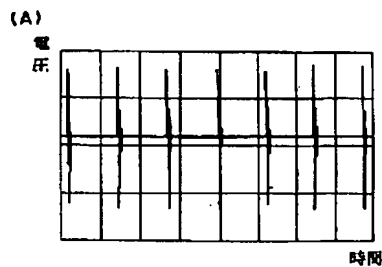
【図2】



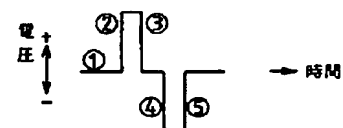
【図4】



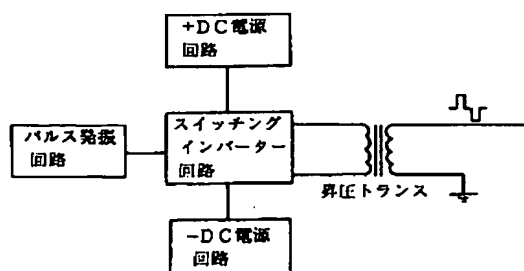
【図3】



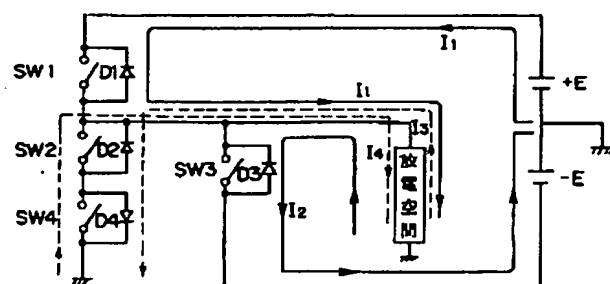
【図7】



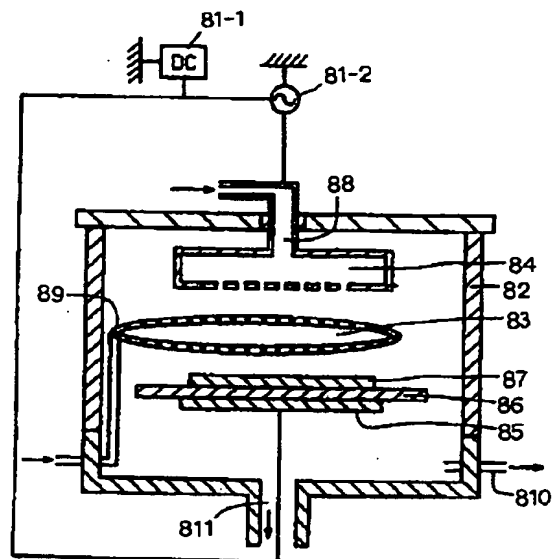
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 AA16 BA18 BA46
BB01 CA12 FA03 JA06 JA09
JA11 JA14 JA18 JA20 KA17
KA18